

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **84201794.9**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 07 C 85/26, C 01 D 7/16,**
C 01 D 7/12

㉔ Date de dépôt: **04.12.84**

③① Priorité: **16.12.83 FR 8320330**

⑦① Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme), Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE)**

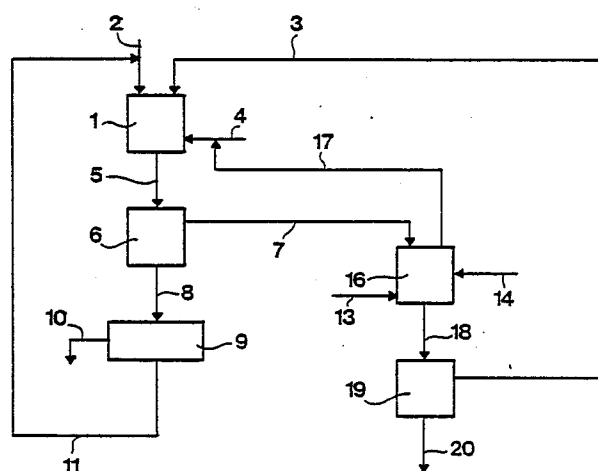
④③ Date de publication de la demande: **17.07.85**
Bulletin 85/29

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦② Inventeur: **Ninane, Léon, Rue Laennec 1, F-54110 Dombasle-sur-Meurthe (FR)**
Inventeur: **Breton, Claude, Rue Pierre Breton 5, F-54110 Dombasle-sur-Meurthe (FR)**

⑤④ Procédé pour régénérer une solution organique d'une base organique azotée insoluble dans l'eau à partir d'une solution organique de son chlorhydrate procédé pour la production de bicarbonate de métal alcalin et carbonate de sodium obtenu à partir de ce procédé.

⑤⑦ Procédé pour régénérer une solution organique d'une base organique azotée insoluble dans l'eau, à partir d'une solution organique de son chlorhydrate, selon lequel on traite la solution de chlorhydrate de la base (7) avec du carbonate de métal alcalinoterreux (14), en présence d'eau (13) et on sépare, du mélange réactionnel liquide résultant (18), la solution organique de la base organique azotée régénérée (3) et un liquide résiduaire aqueux (20). Le procédé s'applique à la régénération de l'amine dans la fabrication de bicarbonate de métal alcalin par la technique aux amines.



Procédé pour régénérer une solution organique d'une base organique
azotée insoluble dans l'eau, à partir d'une solution organique
de son chlorhydrate, procédé pour la production de
bicarbonate de métal alcalin et carbonate de sodium
obtenu à partir de ce procédé

Cas S.83/34

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

L'invention est relative à un procédé pour la régénération de solutions organiques de bases organiques azotées insolubles dans l'eau, telles que des amines par exemple, à partir de solutions organiques de chlorhydrate de ces bases.

- 5 On connaît une technique pour la fabrication de bicarbonate de sodium selon laquelle on mélange une solution aqueuse de chlorure de sodium et une solution organique d'une amine insoluble dans l'eau, on traite le mélange résultant avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique, puis le soumet à une décantation pour
10 séparer une suspension aqueuse de bicarbonate de sodium, que l'on recueille, et une solution organique de chlorhydrate d'amine (brevet GB-A-1082436 (KAISER ALUMINUM & CHEMICAL CORPORATION), page 2, lignes 105 à 125; Central Patents Index, Basic Abstracts Journal, Section E, Week T.49, Derwent Publication Ltd., Londres, abrégé
15 78430T-E : demande de brevet JP-A-7241237 (Israël Mining Inds. Inst. Res. & Dev.)).

Dans la suite de la description, l'expression "technique aux amines" désignera cette technique connue de fabrication de bicarbonate de métal alcalin.

- 20 On connaît par ailleurs une technique pour la production d'ammoniac par décomposition de chlorure d'ammonium, selon laquelle on mélange une solution aqueuse de chlorure d'ammonium avec une solution organique d'une amine insoluble dans l'eau et on fait circuler un gaz inerte ou de l'anhydride carbonique à travers le
25 mélange résultant pour en évacuer l'ammoniac produit (Central Patents Index, Basic Abstracts Journal, Section E, Week E/14, Derwent Publication Ltd., Londres (Grande-Bretagne), abrégé 26992E/14 : demande de brevet JP-A-57034020 (TOYO SODA MFG K.K.)).

Dans les techniques connues qui viennent d'être décrites, on recueille, à titre de sous-produit, une solution organique de chlorhydrate d'amine qu'il est souhaitable de traiter pour régénérer l'amine. A cet effet, on met habituellement en oeuvre un procédé
5 selon lequel on mélange la solution organique de chlorhydrate d'amine avec une suspension aqueuse d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium ou de magnésium, et on recueille séparément une solution organique de l'amine régénérée et une solution aqueuse de chlorure de calcium ou de magnésium que l'on écarte (brevet GB-A-1082436
10 (KAISER ALUMINUM & CHEMICAL CORPORATION), page 3, lignes 5 à 9; Central Patents Index, Basic Abstracts Journal, Section E, Week T.49, Derwent Publication Ltd, Londres, abrégé 78430T-E : demande de brevet JP-A-7241237 (Israël Mining Inds. Inst. Res. & Dev.)).

Dans ce procédé connu, la mise en oeuvre d'oxyde ou d'hydroxyde
15 de calcium ou de magnésium pour régénérer l'amine impose une opération préalable de calcination de carbonate de calcium ou de magnésium; cette opération présente l'inconvénient de requérir des fours de calcination coûteux et d'occasionner une dépense énergétique onéreuse.

20 L'invention vise à remédier à cet inconvénient en fournissant un procédé nouveau et économique pour la régénération de solutions organiques de bases organiques azotées à partir de leur chlorhydrate, notamment pour la régénération d'amines à partir de chlorhydrate d'amines, ce procédé n'impliquant plus une calcination onéreuse de
25 carbonate de calcium ou de magnésium.

En conséquence, l'invention concerne un procédé pour régénérer une solution organique d'une base organique azotée insoluble dans l'eau, à partir d'une solution organique de son chlorhydrate, selon lequel on traite la solution organique du chlorhydrate de la base,
30 en présence d'eau, avec un composé de métal alcalino-terreux pour décomposer le chlorhydrate et former du chlorure de métal alcalino-terreux; selon l'invention, on sélectionne une partie au moins du composé de métal alcalino-terreux parmi les carbonates.

Dans le procédé selon l'invention, la base organique azotée
35 est, par définition, tout réactif organique azoté insoluble dans

l'eau, qui présente un caractère basique suffisant pour réagir avec le chlorure d'hydrogène en formant du chlorhydrate de la base.

Dans le procédé selon l'invention, le solvant de la solution organique de la base organique azotée doit être choisi de telle sorte qu'il soit insoluble dans l'eau et les solutions aqueuses et dissolvé le chlorhydrate de la base.

Le composé de métal alcalino-terreux a pour fonction de décomposer le chlorhydrate de la base en libérant la base. Selon l'invention, une partie au moins dudit composé est du carbonate de métal alcalino-terreux.

Le carbonate de métal alcalino-terreux utilisé dans le procédé selon l'invention peut dériver de tout métal du groupe IIa du tableau périodique des éléments. On utilise de préférence du carbonate de calcium, du carbonate de magnésium ou un mélange de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium tel que la dolomie. Le calcaire broyé convient spécialement bien.

Il est souhaitable que le carbonate de métal alcalino-terreux soit mis en oeuvre à l'état broyé. Sa granulométrie n'est pas critique. En pratique, il est souhaitable qu'il soit mis en oeuvre à l'état de particules dont le diamètre moyen n'excède pas 25 mm, de préférence 10 mm. La sélection de poudres dont le diamètre n'excède pas 1 mm est spécialement avantageuse.

En sélectionnant une partie au moins du composé de métal alcalino-terreux parmi les carbonates, le procédé selon l'invention fait l'économie d'une opération de calcination de ces carbonates. Toutes autres choses égales, l'économie est d'autant plus importante que la quantité relative de carbonate de métal alcalino-terreux est importante. En pratique, il est souhaitable que le composé de métal alcalino-terreux soit constitué pour au moins 50 % de son poids, de préférence pour plus de 75 % de son poids, par du carbonate de métal alcalino-terreux; le solde peut alors consister par exemple en oxyde ou en hydroxyde de métal alcalino-terreux.

On préfère, selon une forme de réalisation particulière de l'invention, que la totalité du composé de métal alcalino-terreux mis en oeuvre soit à l'état de carbonate. Cette forme de réalisation

de l'invention apporte ainsi l'avantage supplémentaire de permettre de s'affranchir totalement d'une installation de calcination de carbonate de métal alcalino-terreux. Dans cette forme de réalisation de l'invention le carbonate de métal alcalino-terreux peut
5 éventuellement être en excès par rapport à la quantité stoechiométrique correspondant à la quantité de chlorhydrate de la base à régénérer.

La sélection de la température optimum d'exécution du procédé dépend de divers paramètres, notamment de la base organique azotée,
10 du carbonate de métal alcalino-terreux sélectionné et de sa granulométrie. En règle générale, il est souhaitable qu'elle soit supérieure à 50°C, et il convient qu'elle n'excède pas une valeur au-delà de laquelle la base organique azotée est instable et risque d'être dissociée. Les températures comprises entre 50 et 230°C
15 sont conseillées, notamment dans le cas où la base organique azotée est une amine; celles comprises entre 10 et 200°C et tout spécialement entre 80 et 180°C sont préférées, notamment dans le cas d'alkylamines primaires.

Dans le procédé selon l'invention il convient de mettre en
20 oeuvre une quantité d'eau suffisante pour dissoudre la totalité du chlorure de métal alcalino-terreux formé. Il s'avère souhaitable de mettre en oeuvre un excès d'eau, de manière que la solution aqueuse résultante contienne au maximum 4 moles de chlorure de métal alcalino-terreux par kg; les teneurs inférieures à 2 moles/kg
25 sont préférées.

A l'issue du traitement de la solution organique de chlorhydrate d'amine avec le composé de métal alcalino-terreux, on recueille une phase organique et une phase aqueuse non miscibles, la phase organique comprenant la base organique régénérée et la phase aqueuse comprenant
30 le chlorure de métal alcalino-terreux. La séparation des deux phases peut être opérée par tout moyen connu approprié, tel qu'une décantation par gravité ou par centrifugation. On peut utiliser le procédé décrit dans la demande de brevet français 8307226 (SOLVAY & Cie).

Le procédé selon l'invention s'applique, d'une manière générale, aux bases organiques azotées qui sont insolubles dans l'eau et capables de fixer le chlorure d'hydrogène pour former du chlorhydrate de la base, par exemple aux imines insolubles dans l'eau et leurs
5 dérivés, aux sels d'ammonium quaternaire insolubles dans l'eau et aux amines et aux dérivés aminés insolubles dans l'eau. Il s'applique indifféremment aux amines primaires, secondaires ou tertiaires et, de manière avantageuse, aux alkylamines primaires comprenant plus de 7 atomes de carbone dans leur molécule, par exemple entre
10 10 et 30 atomes de carbone.

Le procédé selon l'invention trouve une application spécialement avantageuse pour la régénération de solutions organiques d'amines au départ de leur chlorhydrate, dans la fabrication de bicarbonate de sodium par la technique aux amines décrite plus haut.

15 L'invention concerne dès lors aussi un procédé de fabrication de bicarbonate de métal alcalin, selon lequel on traite du chlorure de métal alcalin, en présence d'eau, avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique et une solution organique d'une base organique azotée insoluble dans l'eau, on recueille une suspension aqueuse de
20 bicarbonate de métal alcalin et une solution organique de chlorhydrate de la base organique azotée, on traite la suspension aqueuse pour en extraire le bicarbonate de métal alcalin qu'elle contient et on régénère la solution organique de la base organique azotée à partir de la solution organique de chlorhydrate, au moyen du procédé
25 selon l'invention.

Dans le procédé de fabrication de bicarbonate de métal alcalin selon l'invention, on utilise avantageusement, pour la base organique azotée, une amine primaire insoluble dans l'eau, et plus spécialement une alkylamine primaire. Des alkylamines primaires préférées sont
30 celles comprenant plus de 7 atomes de carbone dans leur molécule.

Dans une forme de réalisation avantageuse du procédé de fabrication de bicarbonate de métal alcalin selon l'invention, on recycle dans le gaz, de l'anhydride carbonique généré pendant la réaction du carbonate de métal alcalino-terreux avec la solution organique
35 de chlorhydrate de la base organique azotée.

Le procédé de fabrication de bicarbonate de métal alcalin selon l'invention trouve une application intéressante pour la production de bicarbonate de sodium à partir de chlorure de sodium.

L'invention concerne dès lors également du carbonate de sodium
5 obtenu par calcination de bicarbonate de sodium produit au moyen du procédé selon l'invention.

Des particularités et détails de l'invention ressortiront de la description suivante de la figure unique du dessin annexé, qui représente le schéma général d'une installation pour la production
10 de bicarbonate de sodium au moyen d'une forme d'exécution particulière du procédé de fabrication de bicarbonate de sodium selon l'invention.

L'installation représentée à la figure comprend une chambre de cristallisation 1 qui est alimentée, de manière continue, avec une
15 solution aqueuse sensiblement saturée de chlorure de sodium ou un brouet aqueux de chlorure de sodium 2, une solution organique d'amine primaire 3, insoluble dans la solution aqueuse de chlorure de sodium et un gaz contenant de l'anhydride carbonique 4. La solution organique d'amine primaire peut par exemple être une
20 solution à 50 % en poids d'alkylamine primaire dans du xylène, telle que, par exemple, celle connue sous la marque PRIMENE JMT (Rohm & Haas) qui comprend entre 18 et 24 atomes de carbone dans sa molécule. Le gaz 4 est de préférence un gaz riche en anhydride carbonique, contenant au moins 60 % en poids d'anhydride carbonique.

25 Dans la chambre de cristallisation 1, du bicarbonate de sodium cristallise et l'amine est convertie en chlorhydrate d'amine.

On soutire de la chambre de cristallisation 1, un liquide 5 constitué d'un mélange de cristaux de bicarbonate de sodium, d'une eau mère de la cristallisation et d'une solution organique de
30 chlorhydrate d'amine. Ce liquide 5 est transféré dans une chambre de décantation 6, où on sépare, par gravité, la solution organique de chlorhydrate d'amine 7 et un brouet aqueux 8. Ce dernier est envoyé dans un dispositif d'essorage ou de filtration 9, où on recueille séparément le bicarbonate de sodium solide 10 et l'eau
35 mère 11. Celle-ci est recyclée dans la chambre de cristallisation

1 après y avoir ajouté du chlorure de sodium. Le bicarbonate de sodium solide 10 peut être envoyé dans un four de calcination, non représenté, pour produire du carbonate de sodium.

La solution organique de chlorhydrate d'amine 7 est traitée
5 conformément au procédé selon l'invention, pour régénérer la solution organique d'amine. A cet effet, la solution organique de chlorhydrate d'amine 7 est introduite dans une chambre de réaction 16 que l'on alimente par ailleurs avec de l'eau 13 et du calcaire broyé 14. On fait régner une température d'environ 130°C dans la chambre
10 16 et on y soumet l'eau, le calcaire et la solution organique à un brassage. Le chlorhydrate d'amine réagit avec le carbonate de calcium, en régénérant l'amine qui passe en solution organique et en formant de l'anhydride carbonique et du chlorure de calcium qui passe en solution aqueuse. La chambre 16 est maintenue sous
15 pression pour limiter une ébullition des solutions organique et aqueuse qui s'y trouvent.

On soutire hors de la chambre de réaction 16, d'une part, l'anhydride carbonique formé 17, que l'on recycle dans le courant de gaz 4 et, d'autre part, un mélange liquide 18 comprenant la
20 solution organique de l'amine régénérée et la solution aqueuse de chlorure de calcium. Ce mélange 18 est transféré dans une chambre de décantation 19, où s'opère la séparation des phases aqueuse et organique du mélange 18. On recueille de la sorte, d'une part, la solution organique d'amine 3, que l'on recycle dans la chambre de
25 cristallisation 1 et, d'autre part, un liquide résiduaire aqueux 20 contenant du chlorure de calcium dissous.

Dans le procédé qui vient d'être décrit en référence au dessin, la quantité de calcaire 14 mise en oeuvre peut être réglée pour qu'il y corresponde une quantité de carbonate de calcium en léger
30 excès par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour décomposer la totalité du chlorhydrate d'amine introduit dans la chambre 16 par la solution organique 7. La quantité d'eau 13 doit être suffisante pour dissoudre la totalité du chlorure de calcium formé dans la chambre 16. On règle de préférence la quantité d'eau
35 13 mise en oeuvre pour que le liquide résiduaire 20 contienne moins de 2 moles de chlorure de calcium par kg.

Dans la chambre de réaction 16, la réaction de régénération de l'amine peut être incomplète; la solution organique d'amine 3 contient alors un résidu de chlorhydrate d'amine qui circule en navette dans l'installation.

5 Les exemples d'application qui vont suivre ont trait à des essais de régénération de solutions organiques d'amines au départ de leur chlorhydrate, en appliquant le procédé selon l'invention. Dans ces essais, on a traité une solution organique de chlorhydrate d'amine insoluble dans l'eau avec une suspension aqueuse de carbonate
10 de calcium, dans différentes conditions de travail et on a mesuré le rendement de régénération de l'amine à partir du chlorhydrate d'amine.

L'amine mise en oeuvre était l'alkylamine primaire PRIMENE JMT (Rohm & Haas), qui comprend 18 à 24 atomes de carbone dans sa
15 molécule. Pour le solvant de la solution organique, on a utilisé un solvant organique aliphatique connu sous la marque SHELLSOL K (Shell). L'eau entraînée avec l'anhydride carbonique a été condensée et recyclée.

Dans les exemples, le rendement de la régénération exprime la
20 quantité d'amine formée au cours du procédé, par quantité unitaire de chlorhydrate d'amine de la solution organique de départ.

Exemple 1

On a mis en oeuvre une solution organique contenant, par kg, 0,064 mole d'amine et 1,272 mole de chlorhydrate d'amine. On a
25 mélangé 700 g de cette solution organique avec 350 g d'eau et 50 g de calcaire présentant un diamètre moyen de particule inférieur à 0,1 mm et contenant 96,5 % en poids de carbonate de calcium.

Le mélange a été soumis à un brassage pendant 155 minutes, la température étant maintenue à 118°C et la pression absolue à 1,5 bar.

30 A l'issue du traitement, on a recueilli une phase organique pesant 671,6 g et contenant, par kg, 1,226 mole d'amine et 0,160 mole de chlorhydrate d'amine. Le rendement de la régénération de l'amine à partir du chlorhydrate d'amine de la solution organique de départ a ainsi été égal à 87,5 % molaire.

Exemple 2

On a mis en oeuvre une solution organique contenant, par kg, 0,068 mole d'amine et 1,265 mole de chlorhydrate d'amine. On a mélangé 1050 g de cette solution organique avec 600 g d'eau et 75 g
5 de calcaire présentant un diamètre moyen de particule inférieur à 0,1 mm et contenant 96,5 % en poids de carbonate de calcium.

Le mélange a été soumis à un brassage pendant 60 minutes, la température étant maintenue à environ 132,5°C et la pression absolue à 2,8 bar.

10 A l'issue du traitement, on a recueilli une phase organique pesant 1004,4 g et contenant, par kg, 1,318 mole d'amine et 0,092 mole de chlorhydrate d'amine. Le rendement de la régénération a ainsi été égal à 94,5 % molaire.

Exemple 3

15 On a poursuivi l'essai de l'exemple 4 pour que la durée du mélange soit de 90 minutes. La phase organique recueillie à l'issue de l'essai pesait 1002,6 g et contenait, par kg, 1,365 mole d'amine et 0,044 mole de chlorhydrate d'amine. Dans cet essai, le rendement de régénération de l'amine à partir du chlorhydrate
20 d'amine de la solution organique de départ a donc été égal à 98 % molaire.

REVENDICATIONS

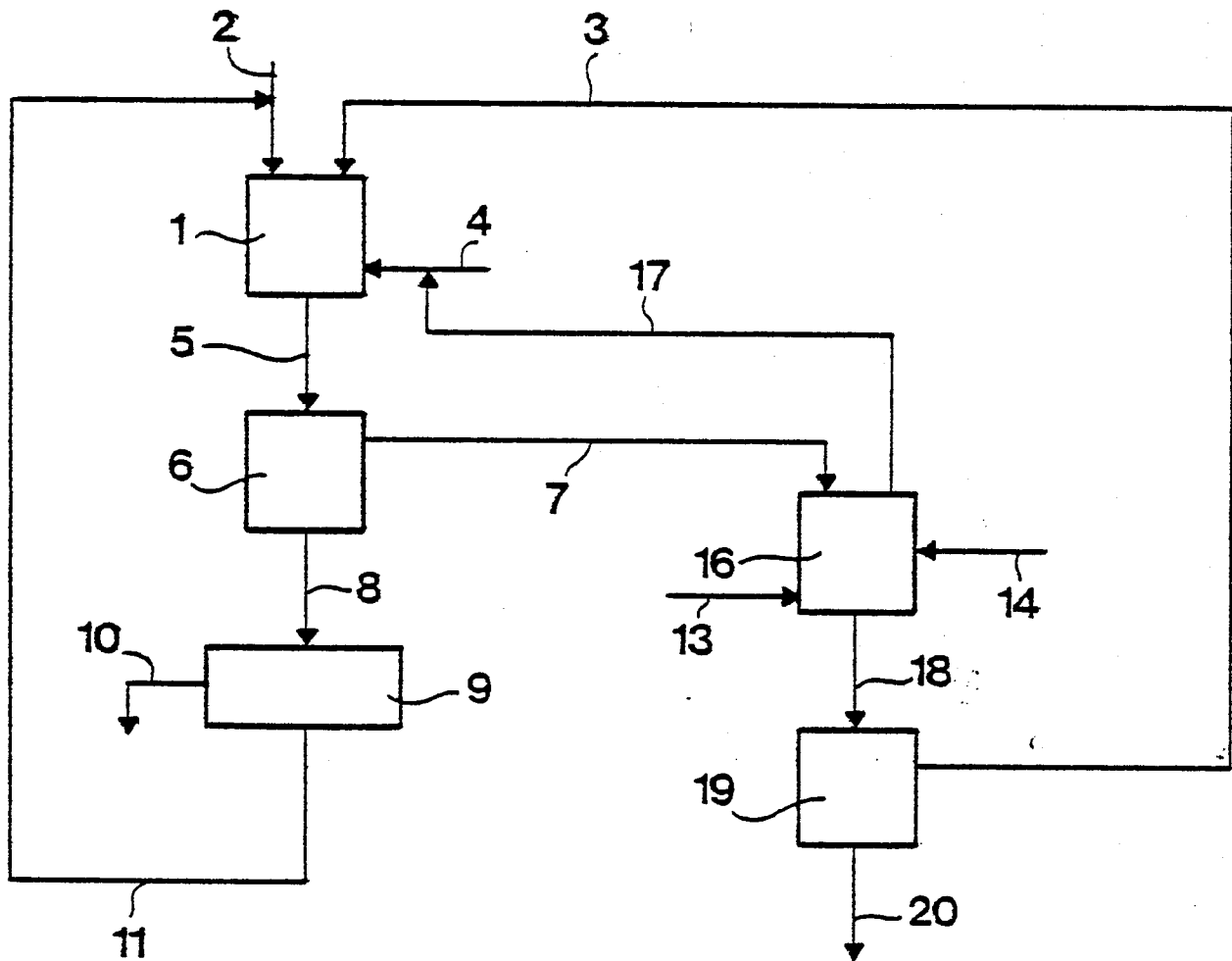
- 1 - Procédé pour régénérer une solution organique d'une base organique azotée insoluble dans l'eau, à partir d'une solution organique de son chlorhydrate, selon lequel on traite la solution organique du chlorhydrate de la base (7), en présence d'eau (13),
5 avec un composé de métal alcalino-terreux (14), pour décomposer le chlorhydrate et former du chlorure de métal alcalino-terreux, caractérisé en ce qu'on sélectionne une partie au moins du composé de métal alcalino-terreux (14) parmi les carbonates.
- 10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on exécute le traitement de la solution organique du chlorhydrate de la base (7) avec le carbonate de métal alcalino-terreux (14) à une température comprise entre 50 et 230°C.
- 15 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le carbonate de métal alcalino-terreux (14) mis en oeuvre est du calcaire broyé.
- 20 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une quantité d'eau (13) suffisante pour dissoudre la totalité du chlorure de métal alcalino-terreux et former une solution aqueuse (20) contenant au maximum 4 moles de chlorure de métal alcalino-terreux par kg.
- 25 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la totalité du composé de métal alcalino-terreux (14) est mise en oeuvre à l'état de carbonate.
- 30 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans le cas où la base organique azotée est une amine, on exécute le traitement de la solution organique de son chlorhydrate (7) avec le carbonate de métal alcalino-terreux (14) à une température comprise entre 70 et 200°C.
- 7 - Procédé de fabrication de bicarbonate de métal alcalin, selon lequel on traite du chlorure de métal alcalin (2) en présence d'eau avec un gaz contenant de l'anhydride carbonique (4) et une

solution organique d'une base organique azotée (3) insoluble dans l'eau, on recueille une suspension aqueuse de bicarbonate de métal alcalin (8) et une solution organique de chlorhydrate de la base organique azotée (7), on traite la suspension aqueuse (8) pour en
5 extraire le bicarbonate de métal alcalin solide (10) qu'elle contient et on fait réagir la solution organique de chlorhydrate de la base organique (7), avec un composé de métal alcalino-terreux (14) en présence d'eau (13), pour régénérer la solution organique de la base organique azotée (3) et libérer un liquide aqueux (20) contenant
10 du chlorure de métal alcalino-terreux dissous, caractérisé en ce qu'on sélectionne une partie au moins du composé de métal alcalino-terreux (14) parmi les carbonates.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on recycle dans le gaz précité (4), de l'anhydride carbonique (17)
15 libéré pendant la réaction de la solution organique du chlorhydrate de la base (7) avec le carbonate de métal alcalino-terreux (14).

9 - Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on sélectionne la base organique azotée (3) parmi les alkylamines primaires insolubles dans l'eau.

20 10 - Carbonate de sodium, obtenu par calcination de bicarbonate de sodium produit au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0148524

Numéro de la demande

EP 84 20 1794

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 8, 25 août 1975, page 271, résumé no. 62821r, Columbus, Ohio, US; L. SOFERINA et al.: "Recovery of ammonia from ammonium chloride in soda production using calcium carbonate", & TR. MOSK. KHIM.-TEKHNOL. INST. 1973, 72, 43-6. * En entier *	1-10	C 07 C 85/26 C 01 D 7/16
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 18, 3 mai 1982, page 159, résumé no. 145423g, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 82 07 826 (TOYO SODA MFG. CO., LTD.) 16-01-1982 * En entier *	1-10	
A	--- GB-A-1 082 436 (KAISER ALUMINUM & CHEMICAL CORP.) * Exemples * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) C 07 C 85/00 C 01 D 7/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22-03-1985	Examineur PAUWELS G.R.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			